

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 4 F 0 7 1
B 2 3 P 19/00		B 2 3 P 19/00	4 K 0 1 1
C 0 8 J 5/20		C 0 8 J 5/20	5 G 3 0 1
C 2 5 B 11/04		C 2 5 B 11/04	5 H 0 1 8
13/00		13/00	5 H 0 2 4
		審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 41 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-533910(P2000-533910)	(71) 出願人	ラモット・ユニバーシテイ・オーソリテ イ・フオー・アプライド・リサーチ・アン ド・インダストリアル・デベロップメン ト・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成11年 2 月22日 (1999. 2. 22)		イスラエル・テルーアビブ69975・ラマツ トーアビブ・ハイムレバノンストリート32
(85) 翻訳文提出日	平成12年 8 月22日 (2000. 8. 22)	(72) 発明者	ペレド, エマニユエル
(86) 国際出願番号	P C T / I L 9 9 / 0 0 1 0 9		イスラエル・40500エベンイエフダ・ハノ テアストリート25
(87) 国際公開番号	W O 9 9 / 4 4 2 4 5	(72) 発明者	ドウブデバニ, タイル
(87) 国際公開日	平成11年 9 月 2 日 (1999. 9. 2)		イスラエル・52233ラマトガン・カルメリ ストリート19
(31) 優先権主張番号	1 2 3 4 1 9	(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉
(32) 優先日	平成10年 2 月24日 (1998. 2. 24)		
(33) 優先権主張国	イスラエル (I L)		
(31) 優先権主張番号	1 2 6 8 3 0		
(32) 優先日	平成10年10月30日 (1998. 10. 30)		
(33) 優先権主張国	イスラエル (I L)		
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン伝導性マトリックスおよびその使用

(57) 【要約】
本発明は、(1) 良好な電解質水溶液吸収能力を有する無機粉末を5から60体積%、(11) 電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤を5から50体積%および(111) 電解質水溶液を10から90体積%含んで成っていて前記無機粉末が本質的にサブミクロンの粒子を含んで成るイオン伝導性マトリックスを提供する。本発明は、更に、本発明のマトリックスから生じさせたフィルムである膜そして本発明のマトリックスを10から70体積%含有させた複合電極も提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 イオン伝導性マトリックスであって、

(i) 良好な電解質水溶液吸収能力を有する無機粉末を 5 から 60 体積%、
(i i) 電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤を 5 から 50 体積%、
および

(i i i) 電解質水溶液を 10 から 90 体積%、
含んで成っていて前記無機粉末が本質的にサブミクロンの粒子を含んで成るイオン伝導性マトリックス。

【請求項 2】 (i) 良好な酸吸収能力を有する無機粉末を 5 から 50%、

(i i) 酸に化学的適合性を示す高分子量結合剤を 5 から 50 体積%、および

(i i i) 酸を 10 から 90 体積%、
含んで成っていて前記無機粉末が本質的にサブミクロンの粒子を含んで成るプロトン伝導性マトリックスである請求項 1 記載のマトリックス。

【請求項 3】 場合により、前記マトリックス内の全成分に化学的適合性を示す非揮発性液状潤滑材を約 0.1 から約 25 体積%の範囲で含んで成っていてもよい請求項 1 または 2 記載のマトリックス。

【請求項 4】 前記潤滑材が脂肪族および芳香族二塩基性酸のジエステル類、燐酸のエステル類、炭化水素および合成炭化水素、シリコンオイル、フルオロカーボン類およびそれらの混合物から成る群から選択される一員である請求項 3 記載のマトリックス。

【請求項 5】 前記無機粉末が少なくとも $10\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する粉末でありそして前記電解質水溶液を良好に吸収する能力を有する前請求項いずれか 1 項記載のマトリックス。

【請求項 6】 前記無機粉末が SiO_2 、 ZrO_2 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 Al_2O_3 および場合により Ti 、 Al 、 B および Zr の水酸化物およびオキシヒドロキシそしてそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である請求項 5 記載のマトリックス。

【請求項 7】 前記高分子量結合剤がポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビ

ニリデンヘキサフルオロプロピレン、ポリ（テトラフルオロエチレン）、ポリ（メチルメタアクリレート）、ポリスルホンアミド、ポリ（アクリルアミド）、ポリ塩化ビニル、ポリ（アクリロニトリル）、ポリフッ化ビニルおよびそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である材料である前請求項いずれか 1 項記載のマトリックス。

【請求項 8】 前記電解質水溶液が塩、塩基またはそれらの混合物から選択される水溶性化合物で構成されている前請求項いずれか 1 項記載のマトリックス。

【請求項 9】 前記水溶性塩がアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、 $R_4N^+X^-$ [ここで、R は有機基でありそして X は無機酸に由来するアニオンである]、 NH_4Cl 、 $ZnCl_2$ およびそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である請求項 8 記載のマトリックス。

【請求項 10】 前記水溶性塩基が R_4NOH [ここで、R は水素または有機基である]、アルカリもしくはアルカリ土類塩基化合物およびそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である請求項 8 記載のマトリックス。

【請求項 11】 前記電解質水溶液が約 0.1 M から約 10 M のモル濃度を有する水溶液の状態で用いられている請求項 1 または 3 記載のマトリックス。

【請求項 12】 前記電解質水溶液が約 1 M から約 5 M のモル濃度を有する請求項 11 記載のマトリックス。

【請求項 13】 前記酸が $CF_3(CF_2)_nSO_3H$ 、 $HO_3S(CF_2)_nSO_3H$ [ここで、n は 0 から 9 の値を有する整数である]、硫酸、 HCl 、 HBr 、燐酸、 HNO_3 およびそれらの任意混合物から成る群から選択される一員である請求項 2 または 3 記載のマトリックス。

【請求項 14】 前記酸が $CF_3(CF_2)_nSO_3H$ または $HO_3S(CF_2)_nSO_3H$ [ここで、n は 0、1、2、3 または 4 に等しい] から選択される請求項 13 記載のマトリックス。

【請求項 15】 前記酸が 10 から 99 % のモル濃度を有する水溶液の状態で用いられている請求項 14 記載のマトリックス。

【請求項 16】 前記酸が 25 から 99 % のモル濃度を有する水溶液の状態で

で用いられている請求項 15 記載のマトリックス。

【請求項 17】 前請求項いずれか 1 項記載のイオン伝導性マトリックスを含んで成る膜であって、前記無機材料が電子非伝導性材料である膜。

【請求項 18】 前記マトリックスの無機粉末が本質的に 150 nm 未満のサイズを有する粒子を含んで成る請求項 17 記載の膜。

【請求項 19】 前記膜が本質的に 50 nm 未満のサイズを有する孔を含んで成る請求項 17 記載の膜。

【請求項 20】 前記マトリックスの無機粉末が前記膜の調製に先立って酸または塩基による処理を受けている請求項 17 から 19 いずれか 1 項記載の膜。

【請求項 21】 補強用の電子非伝導性要素を更に含んで成る請求項 17 から 20 いずれか 1 項記載の膜。

【請求項 22】 複合電極であって、請求項 1 から 16 いずれか 1 項記載のマトリックスを 10 から 70 体積％含有しそしてその残りが電極材料である複合電極。

【請求項 23】 請求項 17 から 21 記載の膜を流し込み成形する方法であって、下記の段階：

(i) 無機粉末、電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤、100℃を越える高い沸点を有することを特徴とする少なくとも 1 種の溶媒、および前記高沸点溶媒（類）の沸点よりも低い沸点を有する少なくとも 1 種の低沸点溶媒を含んで成っていて前記高分子量結合剤が流し込み成形温度で可溶であるか或はゲルを形成する混合物を調製し、

(i i) 前記混合物からフィルムを流し込み成形し、

(i i i) 前記混合物から前記低沸点溶媒を蒸発させることで固体状フィルムを生じさせ、

(i v) 前記固体状フィルムを前記膜に含めるべき電解質水溶液で洗浄して前記高沸点溶媒を前記電解質水溶液に置き換える、

段階を含んで成る方法。

【請求項 24】 請求項 22 記載の複合電極を流し込み成形する方法であって、下記の段階：

(i) 無機粉末、電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤、100℃を越える高い沸点を有することを特徴とする少なくとも1種の溶媒、前記高沸点溶媒(類)の沸点よりも低い沸点を有する少なくとも1種の低沸点溶媒および電極材料を含んで成るさらなる粉末を含んで成っていて前記高分子量結合剤が流し込み成形温度で可溶であるか或はゲルを形成する混合物を調製し、

(i i) 前記混合物からフィルムを流し込み成形し、

(i i i) 前記混合物から前記低沸点溶媒を蒸発させることで固体状フィルムを生じさせ、

(i v) 前記固体状フィルムを前記膜に含めるべき電解質水溶液で洗浄して前記高沸点溶媒を前記電解質水溶液に置き換える、

段階を含んで成る方法。

【請求項 25】 前記高沸点溶媒が水溶性溶媒である請求項 23 または 24 記載の方法。

【請求項 26】 前記高沸点溶媒をプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチルなどまたはそれらの任意組み合わせから成る群から選択する請求項 23 または 24 記載の方法。

【請求項 27】 前記低沸点溶媒がテトラヒドロフラン、DME、シクロペンタノン、アセトン、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、ジメチルーホルムアミドまたはそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である請求項 23 または 24 記載の方法。

【請求項 28】 請求項 17 から 21 記載の膜を押出し加工で製造する方法であって、下記の段階：

(i) 無機粉末、電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤、および 90℃を越える高い沸点を有することを特徴とする少なくとも1種の溶媒を含んで成っていて前記高分子量結合剤が押出し加工温度で少なくともある程度可溶であるか或はゲルを形成する混合物を調製し、

(i i) 前記混合物をその軟化温度に加熱し、

(i i i) この軟化させた混合物を加熱押出し加工することで前記混合物からフ

ィルムを生じさせ、

(i v) このようにして生じさせたフィルムを冷却し、

(v) この固体状フィルムを前記膜に含めるべき電解質水溶液で洗浄して前記溶媒を前記電解質水溶液に置き換える、
段階を含んで成る方法。

【請求項 29】 請求項 22 記載の複合電極を押出し加工で製造する方法であって、下記の段階：

(i) 無機粉末、電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤、90℃を越える高い沸点を有することを特徴とする少なくとも 1 種の溶媒および電極材料を含んで成るさらなる粉末を含んで成っていて前記高分子量結合剤が押出し加工温度で少なくともある程度可溶であるか或はゲルを形成する混合物を調製し、

(i i) 前記混合物をその軟化温度に加熱し、

(i i i) この軟化させた混合物を加熱押出し加工することで前記混合物からフィルムを生じさせ、

(i v) このようにして生じさせたフィルムを冷却し、

(v) この固体状フィルムを前記膜に含めるべき電解質水溶液で洗浄して前記溶媒を前記電解質水溶液に置き換える、
段階を含んで成る方法。

【請求項 30】 前記溶媒が水溶性溶媒である請求項 28 または 29 記載の方法。

【請求項 31】 前記溶媒がプロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ブチロラクトン、メチルイソアミルケトン、シクロヘキサノン、フタル酸ジアルキル、グリセロールのトリアセテート、またはそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である請求項 28 または 29 記載の方法。

【請求項 32】 請求項 17 から 21 のいずれか 1 項記載の膜を含んで成る電気化学セル。

【請求項 33】 請求項 22 記載の少なくとも 1 種の電極を含んで成る電気化学セル。

【請求項 34】 前記電極材料が炭素、グラファイトおよびそれらの組み合わせから成る群から選択される一員である請求項 32 または 33 記載の電気化学セル。

【請求項 35】 陽極活性材料が Cd、Zn、Al またはそれらの合金から選択されそして陰極活性材料が MnO_2 、酸化銀および $NiOOH$ から選択される請求項 32 または 33 記載の電気化学セル。

【請求項 36】 電気化学セルであって、請求項 17 から 21 のいずれか 1 項記載の膜、Zn または Al 陽極および酸素または空気電極を含んで成っていて、前記酸素または空気電極が二重層フィルムから成り、ここで、空気面が疎水性でイオン性膜に近い面が親水性である電気化学セル。

【請求項 37】 前記空気電極の触媒が前記イオン伝導性膜の水溶液に適合性を示して Pt、Pd、Au、Ag、Cu、Mn、W、それらの酸化物またはそれらの塩の金属-ポルフィリン錯体から選択される請求項 36 記載の電気化学セル。

【請求項 38】 前記電極材料が RuO_2 、 WO_3 および MnO_2 の中から選択される金属酸化物である請求項 32 または 33 記載の電気化学セル。

【請求項 39】 前記セルが請求項 17 から 21 記載の膜の両面に前記電極を加熱プレス加工することで作られた単一構造装置である請求項 32 または 33 記載の電気化学セル。

【請求項 40】 燃料電池であって、請求項 17 から 21 のいずれか 1 項記載のイオン伝導性膜を含んで成る燃料電池。

【請求項 41】 水電解装置であって、請求項 17 から 21 のいずれか 1 項記載のイオン伝導性膜を含んで成る水電解装置。

【 発 明 の 詳 細 な 説 明 】

【 0 0 0 1 】

(発 明 の 分 野)

本発明はイオン伝導性マトリックス (i o n c o n d u c t i v e m a t r i x e s) 、膜および電極、それらの製造および使用に関する。特に、本発明は、複合高分子フィルム (c o m p o s i t e p o l y m e r i c f i l m s) を含んで成る膜および複合重合体 (c o m p o s i t e p o l y m e r s) に関する。

【 0 0 0 2 】

(発 明 の 背 景)

イオン伝導性膜 (i o n c o n d u c t i n g m e m b r a n e s) (本明細書では以降「 I C M 」と呼ぶ) が数多くの種類の電気化学セル (c e l l s) で見られ、とりわけ燃料電池、電解装置、エレクトロクロミックセル (e l e c t r o c h r o m i c c e l l s) 、バッテリー、電気化学センサーなどに見られる。ある場合には、高分子電解質 (p o l y m e r e l e c t r o l y t e) 、例えばナフィオン (N a f i o n) などが用いられる。しかしながら、ナフィオンを基とする燃料電池は下記の 2 つの主要な欠点を有する。1 番目の欠点はナフィオンが非常に高価な材料である点にあり、2 番目の欠点は、導かれるプロトンによる水ドラッグイング (d r a g g i n g) が原因で燃料電池運転中に乾いてしまうと言った特徴にある。

【 0 0 0 3 】

米国特許第 5 , 4 5 6 , 6 0 0 号には、再充電可能なリチウムイオン電池の製造で高分子膜を用いることが教示されている。その開示された膜は、ポリ (フッ化ビニリデン) 共重合体マトリックスと適合性 (c o m p a t i b l e) 有機溶媒である可塑剤 (これは均一な組成物を自己支持型軟質フィルムの形態で保持する) の組み合わせである。

【 0 0 0 4 】

米国特許第 5 , 6 4 3 , 6 8 9 号には、溶媒に溶解し得るマトリックスポリマー (m a t r i x p o l y m e r) と前記溶媒に溶解し得る酸性マルチマー (

m u l t i m e r) を含んで成る非液状 (n o n - l i q u i d) プロトン伝導体膜が開示されている。この公開の開示に従い、前記膜を 2 番目の溶媒に接触させると、これは膨潤して陰極板と陽極板の間 (この間に前記膜が位置する) の電気接触を向上させる。

【 0 0 0 5 】

別の種類の重合体膜が米国特許第 5 , 4 2 5 , 8 6 5 号に記述されている。その記述された膜は架橋した高分子材料の多孔質マトリックスと前記マトリックスの孔をある程度遮断する 2 番目の高分子材料を含んで成る。

【 0 0 0 6 】

別の種類のセルは燐酸燃料電池 (P A F C) であり、この燃料電池では、例えば炭化ケイ素粉末とび金属の燐酸塩または金属酸化物または金属塩で作られた多孔質マトリックスに酸を吸収させている。そのようなセルは典型的に高温、即ち約 1 8 0 から 2 0 0 ° C で作動する。米国特許第 4 , 6 2 3 , 4 1 5 号には、燐酸電解質を保持するための多孔質マトリックスを含んで成る膜が記述されており、そのマトリックスは、燐酸と反応しなくて電子絶縁特性を有する物質で構成されている。

【 0 0 0 7 】

(発明の要約)

本発明の 1 つの目的は、新規な低コストで高伝導性のイオン伝導性マトリックス、即ち酸、塩基または塩に由来するイオンが中を移動し得るマトリックスを提供することにある。

【 0 0 0 8 】

本発明の別の目的は、新規な低コストで高伝導性のイオン伝導性膜および電極を提供することにある。

【 0 0 0 9 】

本発明の別の目的は、本発明のマトリックスを含んで成る電気化学セルを提供することにある。

【 0 0 1 0 】

本発明のさらなる目的は、前記膜および電極を製造する方法を提供することにある。

ある。

【 0 0 1 1 】

更に、本発明の目的は、本発明のイオン伝導性膜および電極の使用を提供することにある。

【 0 0 1 2 】

本発明の説明を進めるにつれて本発明の他の目的が明らかになるであろう。

【 0 0 1 3 】

従って、本発明は 1 番目の面としてイオン伝導性マトリックスを提供し、これは、

(i) 良好な電解質水溶液吸収能力 (a q u e o u s e l e c t r o l y t e a b s o r p t i o n c a p a c i t y) を有する無機粉末を 5 から 6 0 体積 % 、および

(i i) 電解質水溶液に化学的適合性 (c h e m i c a l l y c o m p a t i b l e) を示す高分子量結合剤 (p o l y m e r i c b i n d e r) を 5 から 5 0 体積 % 、

(i i i) 電解質水溶液を 1 0 から 9 0 体積 % 、
含んで成り、ここで、前記無機粉末は本質的にサブミクロン (s u b - m i c r o n) の粒子、好適には大きさが約 5 から約 1 5 0 n m の粒子を含んで成る。本発明のマトリックスに、場合により、このマトリックスに含める全成分に化学的適合性を示す非揮発性液状潤滑材 (n o n - v o l a t i l e l i q u i d l u b r i c a n t) を約 0 . 1 から約 2 5 % の範囲の量で含めていもよい。

【 0 0 1 4 】

本発明の好適な態様に従う無機粉末は、少なくとも $10\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有しかつ電解質水溶液を良好に吸収する能力を有することを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

本発明の別の面に従い、本発明のマトリックスから作られたフィルムである膜を提供する。

【 0 0 1 6 】

本発明のさらなる面に従い、本発明のマトリックスを 1 0 から 7 0 体積 % 含有

しそしてその残りが本質的に電極材料（これは電極の製造で用いるに適する材料であるとして本技術分野で本質的に公知の材料、例えば炭素、グラファイト、空気、酸素、 H_2 、メタノール電極、 Zn 、 Cd 、 Ni 、 Pb 、 Fe 、 Cu またはそれらの合金、金属酸化物電極、例えば RuO_2 、 WO_x 、 MnO_2 、 $NiOOH$ 、 AgO 、 Ag_2O などである）で構成されている複合電極（*composite electrode*）を提供する。

【 0 0 1 7 】

本発明のマトリックスを複合電極に含めるイオン伝導性マトリックスとして用いる場合の前記無機粉末は電子伝導性であってもよい。

【 0 0 1 8 】

本発明のマトリックスに含める無機粉末は、好適には、 SiO_2 、 ZrO_2 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 Al_2O_3 などから成る群から選択される一員である。

【 0 0 1 9 】

本発明のマトリックスで用いる高分子量結合剤は、使用する電解質水溶液に化学適合性を示す材料、即ち前記電解質に不溶な材料であり、これは、ポリフッ化ビニリデン（*PVDF*）、*PVDF*-ヘキサフルオロプロピレン（*PVDHFP*）、ポリ（テトラフルオロエチレン）（*PTFE*）、ポリ（メチルメタアクリレート）（*PMMA*）、ポリスルホンアミド、ポリ（アクリルアミド）、ポリ塩化ビニル（*PVC*）、ポリ（アクリロニトリル）、ポリフッ化ビニルおよびそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である。

【 0 0 2 0 】

本発明の電解質水溶液を塩、塩基またはそれらの混合物から選択される水溶性化合物で構成させる。水溶性塩の例はアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、 R_4NX [ここで、 R は水素または有機基でありそして X は無機酸に由来するアニオンである]、 NH_4Cl 、 $ZnCl_2$ およびそれらの任意組み合わせである。

【 0 0 2 1 】

本発明で用いるに適した水溶性塩基の例は R_4NOH [ここで、 R は水素または有機基である]、アルカリもしくはアルカリ土類塩基化合物およびそれらの任意組み合わせである。

【 0 0 2 2 】

本発明のマトリックスをプロトン伝導性マトリックスとして用いる場合にはこれを本明細書では以降「PCM」と呼ぶ。本発明に従う酸（これはまた酸の混合物であつてもよい）は純粋な酸または水もしくは別の適切な非水性溶媒に溶解している酸であつてもよく、これは本技術分野で本質的に公知である。本発明に従つて用いるに適した酸は、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{HO}_3\text{S}(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ [ここで、 n は 0 から 9 の値を有する整数である]、硫酸、 HCl 、 HBr 、磷酸、 HNO_3 などである。好適な酸は $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ または $\text{HO}_3\text{S}(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ [ここで、 n は 0、1、2、3 または 4 に等しい] である。このような好適な酸は純粋な形態でか或はモル濃度が 10 から 99 %、好適にはモル濃度が 25 から 99 % の水溶液として使用可能である。

【 0 0 2 3 】

本発明の ICM の一般的な外観は良好な機械的特性を有するプラスチックフィルムの外観である。これは実質的な破壊を起こすことなく典型的に約 180° 曲げることができ、そしてこれは約 10 から約 1000 ミクロン以上の範囲の厚みに調製可能である。これは安定で良好なイオン伝導性を示すことから、サブゼロ (s u b - z e r o) から約 150°C に及ぶ幅広い範囲の温度で使用可能である。

【 0 0 2 4 】

本発明の好適な態様に従つて膜を生じさせる時のマトリックスに含める無機粉末は粒子サイズが好適には 150 nm 未満の非常に微細な電子非伝導性 (e l e c t r o n i c a l l y n o n - c o n d u c t i v e) 粉末である。この態様に従い、電解質溶液を吸収する ICM 孔は非常に小さく、それらの特徴的な寸法は本質的に 50 nm 未満である。

【 0 0 2 5 】

前記膜が使用する酸または電解質水溶液を吸収する能力または保持する能力はいくつかのパラメーターに依存し、とりわけ、前記無機粉末の組成および種類、前記高分子量結合の組成および種類、そして溶解させる酸または電解質の種類に依存する。製品が各用途の注文に合うように、そのようなパラメーターの組み合

わせを最適にすべきである。そのような最適化の実施では、無機粉末の含有量が高いと機械的特性が劣って来ることを考慮に入れるべきである。前記マトリックスに含める無機粉末の含有量を高くするとそれが電解質を保持する特性は高くなりはあるが、それと同時に、その機械的強度が低下する。他方、前記マトリックスに含める高分子量結合剤の量を多くすると前記マトリックスの強度が高くなりはあるが、前記マトリックスの湿潤性 (w e t t a b i l i t y) が低下し、従ってあまり伝導性を示さないマトリックスに変化する。

【 0 0 2 6 】

本発明の更に別の態様に従い、多価金属塩、例えば A l 、 Z r 、 B 、 T i など前記膜に添加することを通して、前記マトリックスの湿潤性、従って電解質保持能力の向上を達成する。

【 0 0 2 7 】

本発明の別の態様に従い、前記膜の調製に先立って前記無機粉末に酸または塩基による処理を前以て受けさせておくことを通して、前記マトリックスの湿潤性、従って電解質保持能力の向上を達成する。

【 0 0 2 8 】

前記高分子量結合剤分子間の内部潤滑材として働く低から中分子量 [典型的には 1 0 0 から 7 5 0 0 質量単位 (m a s s u n i t s)] の油または油様液状材料を I C M に添加すると、I C M に無機粉末を豊富に含有させた時の弾性および伸びそしてそのような材料を基とする電極の弾性および伸びが向上した。このような内部潤滑材の主要な効果は、重合体鎖間の距離を大きくすることで重合体分子間の引力を低下させそして / または重合体分子間の元々の引力を前記内部潤滑材分子間のより低い引力に置き換えそして / またはそれが重合体分子間の分離層 (s e p a r a t i o n l a y e r) になることにある。I C M に内部潤滑材を含有させると重合体鎖が互いの上を滑る容易さが増大し得ることからそれが外部力に対して示す抵抗が小さくなる。このような材料は低い蒸気圧を有していて関係した用途の温度で他の全成分に適合し得ることが必須である。内部潤滑材が前記 I C M から出て行く影響を軽減する (そのような材料が前記重合体の表面に移行する速度をより低くする) 目的で、本発明に従い、低い蒸気圧を示す内部

潤滑材を用いるか、液状の高分子量内部潤滑材を用いるか、或は内部潤滑材を重合体分子に化学的に結合させることを推奨する。そのような潤滑材のいくつかが有効なのは室温および穏やかな条件下のみであり得る（例えば強酸もしくは塩基中では有効でない可能性がある）。

【 0 0 2 9 】

本発明に従い、製造工程中、下記の要因：

a) 内部潤滑材の溶解度パラメーター (δ 係数) と重合体の溶解度パラメーターの差が $5 \text{ (cal/cc)}^{1/2}$ 単位を越えるべきでないこと、

b) 内部潤滑材もしくは潤滑材類（潤滑材の組み合わせを用いる場合）と溶媒もしくは溶媒類（溶媒の混合物を用いる場合）の混合物の溶解度パラメーター (δ 係数) と前記マトリックスに含める重合体の溶解度パラメーターの差が 5 単位を越えるべきでないこと、

の 1 つを管理すべきであることを確認した [溶解度パラメーターは “Polymer Handbook”, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, 1966, IV-344-IV-367頁; J.E. Mark, Physical Properties of Polymers Handbook, American Institute of Physics, Woodbury, New York, 1996, 231-237頁そして R.C. Weast CRC Hand Book of Chemistry and Physics, 56 版、1975-1976、CRC Press が出版] に定義されている。

【 0 0 3 0 】

$14 \text{ (cal/cc)}^{1/2}$ 以下、好適には $10 \text{ (cal/cc)}^{1/2}$ 以下の溶解度係数 (solubility factor) が達成させるように水中で低い溶解度を示す内部潤滑材を用いるのが有利である。このように溶解度が低いと、内部潤滑材が水に洗浄段階または酸充填段階で接触した時にそれが ICM から移行することが起こらない。

【 0 0 3 1 】

このような液状の内部潤滑材を例えば下記の材料から選択する：脂肪族および芳香族二塩基性酸のジエステル類、例えばアジピン酸、フタル酸およびセバシン酸などのジエステル類、燐酸のエステル類、炭化水素および合成炭化水素、例えばデカン、ドデカンなど、機械油、シリコンオイル、フルオロカーボン類、例え

ばパーフルオロポリエーテル類、例えば $\text{CF}_3\text{O}[-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2\text{O}-]_x(-\text{CF}_2\text{O}-)_y\text{CF}_3$ [ここで、 x は 0 から 50 の範囲でありそして y は 0 から 100 の範囲である] など。このような潤滑材を ICM に添加するとある場合には ICM の伝導率が 30 % を越える度合で高くなることを確認した。

【 0 0 3 2 】

本発明の更に別の態様では、この上に記述した如き膜に機械的補強を受けさせる。このような補強は本技術分野で本質的に公知の如何なる方法で行われてもよく、例えば、電子非伝導性スクリーン、フェルト、繊維、または本技術分野で公知の他の任意補強要素を前記膜に含めることなどで実施可能である。

【 0 0 3 3 】

本発明のイオン伝導性膜の調製は、また本発明に包含されるいくつかの方法のいずれか 1 つを用いて実施可能であり、とりわけ流し込み成形 (c a t i n g) および押出し加工で実施可能である。本発明に従う ICM の流し込み成形方法は下記の段階を含んで成る：

(i) 無機粉末、電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤、100℃を越える高い沸点を有することを特徴とする少なくとも 1 種の溶媒、および前記高沸点溶媒 (類) の沸点よりも低い沸点を有する少なくとも 1 種の低沸点溶媒を含んで成っていて前記高分子量結合剤が流し込み成形温度で可溶であるか或はゲルを形成する混合物を調製し、

(i i) 前記混合物からフィルムを流し込み成形し、

(i i i) 前記混合物から前記低沸点溶媒を蒸発させることで固体状フィルムを生じさせ、

(i v) 前記固体状フィルムを前記膜に含めることが望まれる電解質水溶液で洗浄して前記高沸点溶媒を前記電解質水溶液に置き換える。

【 0 0 3 4 】

本発明の好適な態様に従い、前記混合物をペースト様ゲルまたはゲル形態で調製して鋳型に入れることで必要なフィルム形態を得る。段階 (i i i) に記述した如き低沸点溶媒の蒸発は必ずしも段階 (i v) の前に完結させる必要はなく、さらなる加工を受けさせることが可能な固体状フィルムが得られることで充分で

あり得る。次に、このフィルムを好適には最初に水で洗浄した後、前記マトリックスに吸収させるべき電解質で洗浄することで、必要な膜を生じさせる。この段階を好適には 150℃未満の温度で実施する。適宜、前記水または前記電解質を繰り返し用いてそれらに前記フィルムを浸漬することによって水または高沸点溶媒を追い出す。好適には、最後に行う浸漬を高温で実施することで溶媒を蒸発させかつ前記電解質水溶液がその生じた膜に含まれている溶媒を追い出すようにする。水に不溶な高沸点溶媒を用いた場合の処理は、前記固体状フィルムを別の水溶性溶媒で洗浄した後に前記固体状フィルムを水で洗浄することを伴う。

【 0 0 3 5 】

本発明のマトリックスを含んで成る複合電極の流し込み成形を行う時には、この上に記述した方法の段階 (i) で生じさせる混合物に適切な電極材料のさらなる粉末を含める。この方法の残りの段階を I C M の流し込み成形方法で記述した方法に類似しているが必要な変更を加えて実施にする。

【 0 0 3 6 】

本発明のさらなる態様に従う高沸点溶媒は水に可溶な溶媒であり、これは好適にはプロピレンカーボネート (P C) 、エチレンカーボネート (E C) 、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチルなどまたはそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である。

【 0 0 3 7 】

本発明の別の態様に従う低沸点溶媒はテトラヒドロフラン (T H F) 、 D M E 、シクロペンタノン、アセトン、N-メチルピロリドン (N M P) 、ジメチルアセトアミド (D M A C) 、メチルエチルケトン (M E K) 、ジメチルホルムアミドなどまたはそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である。

【 0 0 3 8 】

本発明に従う I C M の押出し加工方法は下記の段階を含んで成る：

(i) 無機粉末、電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤、および 90℃を越える高い沸点を有することを特徴とする少なくとも 1 種の溶媒を含んで成っていて前記高分子量結合剤が押出し加工温度で少なくともある程度可溶であるか或はゲルを形成する混合物を調製し、

- (i i) 前記混合物をその軟化温度に加熱し、
- (i i i) この軟化させた混合物を加熱押出し加工することで前記混合物からフィルムを生じさせ、
- (i v) このようにして生じさせたフィルムを冷却し、
- (v) この固体状フィルムを前記膜に含めることが望まれる電解質水溶液で洗浄して前記溶媒を前記電解質水溶液に置き換える。

【 0 0 3 9 】

本発明のマトリックスを含んで成る複合電極の押出し加工を行う時には、この上に記述した方法の段階 (i) で生じさせる混合物に適切な電極材料のさらなる粉末を含める。この方法の残りの段階を I C M の押出し加工方法で記述した方法に類似しているが必要な変更を加えて実施にする。

【 0 0 4 0 】

本発明の好適な態様に従う押出し加工方法で用いるに適した溶媒は、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ブチロラクトン、メチルイソアミルケトン、シクロヘキサノン、フタル酸ジアルキル、グリセロールのトリアセテートなど、またはそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である水溶性溶媒である。

【 0 0 4 1 】

段階 (v) に記述したフィルムの洗浄を好適には最初に水を用いて行った後、前記マトリックスに溶解させるべき電解質水溶液を用いて行うことで、必要な膜を生じさせる。適宜、前記フィルムを水または前記電解質に浸漬することを繰り返すことで水または前記溶媒を追い出す。

【 0 0 4 2 】

本発明の別の面は本発明のマトリックスの可能な使用に関する。1つのそのような使用は、可動液状電解質溶液 (m o b i l e l i q u i d e l e c t r o l y t e s o l u t i o n) を実質的に含まない電気化学セルの製造である。電気化学セルに I C M を含めて、この I C M を2つの電極で挟んでもよい。そのような電極は、炭素またはグラファイト、Z n 、F e 、C d 、N i 、C u 、A l およびそれらの合金である電極、または金属酸化物電極、例えば R u O₂、W

O_x 、 MnO_2 、 NiOOH 、 AgO 、 Ag_2O などの電極である。この種類のセルはホットプレス (hot press) 技術を用いて製造可能である。このような方法では、2つの電極とそれらの間に位置させるICMを、溶媒の使用有り無しで、20から1000 Kg/cm^2 下、結合剤の軟化温度、典型的には約60°から150°の範囲の温度で約1から10分間、一緒に押し付けることで、向上した機械的強度と性能を示す単構造セル装置 (single structural cell unit) を得る。

【0043】

本発明の好適な態様に従い、また、陰極と陽極とそれらの間に位置させるICMと一緒に加熱プレス加工 (hot pressing) することでZnセルを製造することも可能である。このような方法では、陽極を微粉形態の結合剤であるセラミック粉末、例えばPVDFおよびZnなどで構成させ、また陰極もPVDF、セラミック粉末、金属酸化物、例えば MnO_2 などおよび少量の炭素またはグラファイトで構成させる。Zn空気セル (air cell) の組み立てを行う場合の陰極は、炭素またはグラファイト粒子、紙またはフェルトに支持されている白金または別の触媒で作られた市販の空気電極である。

【0044】

Zn/空気またはZn/酸素セルの如きセルを、1) 典型的に前記ICMマトリックスを約30% (体積/体積) と微粉形態のZnを70%用いて生じさせた複合Zn電極で構成させる。好適なZn粉末は腐食防止用のHg、Sn、In、Bi、Pbまたはそれらの混合物を0.1% (重量/重量) 以下の量で含有するものであり、それに2) ICM、3) 酸素または空気電極を含める。この空気または酸素電極に、炭素またはグラファイト粉末に支持されているPt、Pd、W、Mn、Cu、Ag、Niまたはそれらの混合物またはそれらの酸化物から選択される触媒を含有させる。この触媒の量を炭素またはグラファイト粉末を基準にして約5%から50% (重量/重量) にする。

【0045】

この空気または酸素電極の一方の面を親水性にしそしてもう一方の面を疎水性にする。商業的に入手可能な空気もしくは酸素電極を用いてもよいか、或はこれ

は、前記 I C M マトリックスを用いて疎水性面にポリマー、好適にはテフロン (T e f l o n) を 25% (体積 / 体積) を越える量で含有させてセラミック粉末を含有させないことで製造可能である。

【 0046 】

例えば、ニッケル-カドミウム電池およびニッケル-鉄電池に含める陰極を、本発明に従い、N i O O H 粉末と前記 I C M マトリックスで構成させる一方、陽極を、カドミウムを基とする粉末と I C M マトリックスでか或は鉄を基とする粉末と前記 I C M マトリックスで構成させる。

【 0047 】

全てのケースで、結合剤であるポリマーは前記電解質および電極材料の両方に化学的適合性を示すべきである。アルカリ溶液の場合には、テフロン (P T F E) 、ポリカーボネート、P V C 、ポリプロピレンおよびゴムなどの如き結合剤が好適である。

【 0048 】

本発明に従う他の使用には鉛酸電池 (l e a d a c i d b a t t e r y) が含まれ、この場合には一方または両方の電極を本発明のプロトン伝導性マトリックスを含んで成る複合電極にする。また、本発明は本発明の P C M を含んで成る鉛酸電池も包含する。

【 0049 】

以下に示す実施例は本明細書に記述する如き発明を限定するとして解釈されるべきでない。

【 0050 】

(実施例)

実施例 1

粉末状にした K y n a r P V D F 2801-00 を 0.170 g 、 400 m² / g の高い表面積を有していて粒子サイズが非晶質フューム (f u m e s) の酸化ケイ素 (I V) (99.8%、A. J o h n s o n M a t t h e y C o m p a n y の A l f a A e s a r) を 0.147 g 、シクロペンタノン を 20 m l およびプロピレンカーボネート (P C) を 0.48 m l 用いて、これらを

混合することを通して、膜フィルムの製造を行った。この得た粘性混合物をテフロン板上に注ぎ込んだ後、室温で 24 時間乾燥させた。それによって、強くて透明な軟質フィルムを得た。

【 0 0 5 1 】

このフィルムを蒸留水で 2 回洗浄することで P C を除去した。このフィルムは、洗浄後、あまり透明でなくなっただが、より高い機械的強度を示した。以下の実施例に示す表では下記の用語を用いて機械的特性を記述する：悪いは、膜を手で容易に裂くことができることを表し、良好は、膜を手で裂くのは容易でないことを表し、非常に良好は、膜の破壊に過剰な力が必要なことを表す。

【 0 0 5 2 】

異なる組成を持たせた他のサンプルも同じ様式で調製したが、これを表 1 に見ることができるであろう。

【 0 0 5 3 】

【 表 1 】

表 1: ICMの組成および機械的特性

サンプル番号	SiO ₂ 体積%	PVDF 体積%	間隙率 (体積%)	ICMの 機械的特性
1	0.5	24.5	75%	非常に良好
2	0.5	24.5	75%	非常に良好
3	1.0	24.0	75%	非常に良好
4	2.8	37.2	60%	----
5	2.5	22.5	75%	非常に良好
6	3.5	21.5	75%	良好
7	5.0	37.2	75%	----
8	9.6	22.4	68%	悪い
9	10.0	15.0	75%	非常に良好
10	12.8	19.2	68%	悪い
11	8.0	12.0	80%	非常に良好
12	12.5	12.5	75%	悪い
13	5.0	5.0	90%	悪い
14	15.0	10.0	75%	悪い

【 0 0 5 4 】

サンプル番号 9 および 1 1 が最良の湿潤性および毛細管特性を示した。このサンプルを水で洗浄した後、このフィルムを如何なる損傷もなしに 1 8 0 ° 曲げることができた。更に、酸で湿らせたフィルムを 1 1 0 ° C に数時間加熱したが、この構造は無傷のまま保持されまたその毛細管特性も変化しないままであった。この I C M の孔サイズ分布を Quantachrome NOVA 2200 Surface Area Analyzer で測定した。多く (1 5 体積 % を越える) のナノサイズ (n a n o s i z e) 孔が 3 n m より小さい直径を有することを確認した。

【 0 0 5 5 】

表 1 に記述した I C M の厚みは 0 . 0 5 から 1 m m の範囲内であった。
実施例 2

0 . 8 5 0 g の粉末状 K y n a r P V D F 2 8 0 1 - 0 0 と 1 . 3 6 3 g の高表面積チタニアを 2 5 m l のシクロペンタノン中で 2 . 4 m l の P C と一緒

に混合することを通して、膜フィルムの製造を行った。その粘性混合物を実施例 1 に記述した如くテフロン板上に注ぎ込んだ後、室温で 24 時間乾燥させた。それによって、非常に良好な機械的強度を有する不透明な白色軟質フィルムを得た。

【 0 0 5 6 】

実施例 1 に示した処理と同様に、前記フィルムを蒸留水で 2 回洗浄した。同じ様式で他のサンプルも調製したが、これらのサンプルでは異なる組成を用いた。得た結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 7 】

【表 2】

表2: ICMの組成および機械的特性

サンプル番号	TiO ₂ 体積%	PVDF 体積%	間隙率 (体積%)	ICMの 機械的特性
1	2.5	22.5	75%	非常に良好
2	7.5	17.5	75%	非常に良好
3	10.0	15.0	75%	非常に良好

【 0 0 5 8 】

実施例 3

0.85 g の K y n a r P V D F 2801-00 と 1.270 g のマイクロポリッシュ (m i c r o p o l i s h) ガンマアルミナ (B u e h l e r が製造している 0.05 ミクロンのアルミナ) を 20 m l のアセトン中で 2.4 m l の P C と一緒に混合することを通して、膜フィルムの製造を行った。その粘性混合物をこの上に示した実施例に記述した如くテフロン板上に注ぎ込んだ。このようにして、非常に良好な機械的強度を有する不透明な白色軟質フィルムを得た。

実施例 4

実施例 1 のサンプル番号 9 に示した記述に従って生じさせたフィルムを数種類のトリフルオロメタン硫酸 (T F M S A) 水溶液 [酸と水の比率 (体積 / 体積)]

が 1 : 1、1 : 1.5、1 : 2 および 1 : 3 に部屋条件下で 3 時間浸漬した。このようにして得た PCM の伝導率を AC インピーダンススペクトロスコピーである Solartron モデル SF 1260 を用いて測定した。1 cm² のステンレス鋼製電極を 2 つ用いながら測定を行った。図 1 に示した結果は、酸と水の比率（体積／体積）が 1 : 1 から 1 : 3 の範囲における伝導率は全ての PCM で実際上同じであったが、前記酸と水を 1 : 2 の含有量（体積／体積）で含有させた PCM が 25℃ で示した伝導率が若干高く、0.132 S / cm であることを示している。

実施例 5

サンプル番号 9（表 1）のフィルムをエーテルおよび 0.1 M もしくは 1 M の KOH に 1 分間または 1 時間浸漬した後、実施例 4 に記述したようにいろいろな体積濃度の TFMSA 溶液に浸漬することで、PCM を生じさせた。この PCM が示す伝導率を実施例 4 に記述した如く測定した。得た結果は、PCM を塩基で処理すると湿潤性は向上するが伝導率はあまり変化しないことを示していた。

実施例 6

サンプル番号 9（表 1）のフィルムを TFMSA と水が 1 : 2（体積／体積）の溶液に 90℃ で 2.5 時間浸漬することを通して PCM を生じさせた。この PCM が示す伝導率を実施例 4 に記述した如く測定し、それによって、PCM に酸を用いた処理を同じ温度で受けさせた場合に比較して室温における伝導率は約 20% 高くなることを確認した。

実施例 7

サンプル番号 11 および 13（表 1）のフィルムを酸と水が 1 : 2（体積／体積）の溶液に室温で 3.5 時間浸漬することを通して PCM フィルムを生じさせた。伝導率を実施例 4 に記述した如く測定した。サンプル番号 11 および 13 のそれぞれの測定伝導率は 0.108 および 0.126 S / cm であった。

実施例 8

サンプル番号 11 および 13（表 1）のフィルムを H₂SO₄ : H₂O が 1 : 3（体積／体積）の水溶液または濃 H₂SO₄ 溶液に室温で 3.5 時間浸漬することを通して PCM を生じさせた。このようにして得た PCM が示す伝導率を実施例

4 に記述した如く測定した。サンプル番号 1 1 の測定結果は濃 H_2SO_4 および 1 : 3 の H_2SO_4 : H_2O の場合それぞれ約 0 . 0 3 8 および約 0 . 1 7 9 S / cm である一方、サンプル番号 1 3 の測定結果は濃 H_2SO_4 および 1 : 3 の H_2SO_4 : H_2O の場合それぞれ約 0 . 0 5 8 および約 0 . 2 0 7 S / cm であった。

実施例 9

サンプル番号 9 (表 1) のフィルムを $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H} : \text{H}_2\text{O}$ が 1 : 3 (体積 / 体積) の水溶液に 2 . 5 時間浸漬した。このようにして得た PCM を前記組み合わせを 4 0 % (体積 / 体積) 含んで成る炭素電極と一緒に加熱プレス加工した。この 2 枚のフィルムの加熱を、ステンレス鋼製ペレットへの粘着が起こらないようにデカンを噴霧しておいた 2 枚の研磨ステンレス鋼製ペレットの間に挟んで実施した。この過程を 7 気圧下 1 3 0 $^{\circ}\text{C}$ で 1 5 秒間実施した。前記 PCM と炭素電極は良好な形態で互いに接着した。

実施例 1 0

T i 箔が集電器として 2 枚備わっている二重層蓄電器を組み立てた。実施例 6 の開示に従って生じさせた PCM の両面に 4 . 9 1 cm^2 の複合炭素電極を 2 枚取り付けた。各炭素電極は 2 層から成っていた : 即ち 1 番目の層は 1 5 % の SiO_2 、5 % の酸化 *Shawinigm Black*、5 0 % の酸化グラファイト、1 0 % のテフロンおよび 1 0 % のグラファイト繊維で構成させて 1 0 0 kg / cm^2 下でプレス加工した厚みが 0 . 3 mm の多孔質層であった。2 番目の層は 6 5 % のグラファイト、1 5 % のテフロンおよび 2 0 % のグラファイト繊維で構成させて 1 0 0 0 kg / cm^2 下でプレス加工した 1 mm の不浸透性層であった。セルを組み立てる前に、炭素電極に $\text{T F M S A} : \text{水}$ が 1 : 2 の溶液を噴霧した。*Mac cor* 2 0 0 0 テスターを 0 . 0 1 から 1 . 2 V の電圧で用いて 2 0 mA の電流下で前記蓄電器の帯電および放電を起こさせた。この帯電および放電を示すグラフを図 2 に示す。

実施例 1 1

0 . 8 5 g の *Kynar PVDF* 2 8 0 1 - 0 0 と 0 . 6 8 2 g の *Degussa Titandioxid P 2 5* と 0 . 3 6 8 g の *Johnson Matthey* 酸化ケイ素 (I V) と 1 5 ml のシクロペンタノンと 2 . 4 ml

のPCを混合することを通して、膜フィルムの製造を行った。その粘性混合物をこの上に示した実施例に記述した如くテフロン板上に注ぎ込んだ。このようにして、非常に良好な機械的強度を有する不透明な白色軟質フィルムを得た。

実施例 1 2

実施例 2、3 および 1 1 に記述した如く生じさせたサンプルをTFMSA : H₂O が 1 : 2 (体積 / 体積) の水溶液に約 100℃で 1 から 1.5 時間浸漬した。このPCMが示す伝導率をこの上に示した実施例に記述した如く測定した。その結果は下記の通りであった: サンプル 2 (表 2) のPCMが示した伝導率は 0.032 S / cmであり、実施例 3 のPCMが示した伝導率は 0.020 S / cmでありそして実施例 1 1 のPCMが示した伝導率は 0.04 S / cmであった。

実施例 1 3

表 1 のサンプル 9 に記述したPCMが示す孔サイズ分布をQuantachrome NOVA 2200 Surface Area Analyzerで測定した。試験を受けさせた材料の中の多くが 8 nm未満の特徴的な寸法を有するナノサイズ孔を持つことを確認した。これらのナノサイズ孔は良好な酸保持能力を有しかつ気泡がPCMを通り抜けないようにするに十分なほど小さい。このような特性は本発明のPCMを燃料電池用途で用いる場合に重要である。

実施例 1 4

実施例 1 のサンプル番号 9 に示した記述に従って生じさせたフィルムを数種類のKOH水溶液に浸漬した。その結果を表 3 に要約する。

【 0 0 5 9 】

【 表 3 】

表3-KOHを基にしたICMの特徴

ICM	KOH 濃度 [M]	抵抗 [Ω]	厚み [μm]	σ [S/cm]
1	1	0.0869	65	0.0747
2	1	0.0808	65	0.0804
3	1	0.0862	65	0.0754
3	1	0.2140	175	0.0817
4	2	0.0473	65	0.1374
5	2	0.0467	75	0.1605
6	2	0.0486	70	0.1440
7	2	0.1372	155	0.1129

【 0 0 6 0 】

実施例 1 5

T i 箔が集電器として 2 枚備わっている二重層蓄電器を組み立てた。実施例 5 の開示に従って生じさせた I C M の両面に 4 . 9 1 c m² の複合炭素電極を 2 枚取り付けた。各炭素電極は 2 層から成っていた：即ち 1 番目の層は 1 5 % の S i O₂、 5 % の酸化 S h a w i n i g m B l a c、 5 0 % の酸化グラファイト、 1 0 % のテフロンおよび 1 0 % のグラファイト繊維で構成させて 1 0 0 k g / c m² 下でプレス加工した厚みが 0 . 3 m m の多孔質層であった。 2 番目の層は 6 5 % のグラファイト、 1 5 % のテフロンおよび 2 0 % のグラファイト繊維で構成させて 1 0 0 0 k g / c m² 下でプレス加工した 1 m m の不浸透性層であった。セルを組み立てる前に、炭素電極に 1 M の K O H 溶液を噴霧した。M a c c o r 2 0 0 0 テスターを 0 . 0 1 から 1 . 0 V の電圧で用いて 1 0 m A の電流下で前記蓄電器の帯電および放電を起こさせ、これは 0 . 1 F の電気容量を示した。

実施例 1 6

サンプル番号 9 (表 1) のフィルムを 2 M の N H₄ C l 水溶液に浸漬することを通してイオン伝導性膜 (I C M) を生じさせた。伝導率を A C インピーダンススペクトロスコピー S o l a r t r o n モデル S F 1 2 6 0 を用いて室温で測定した。 1 c m² のステンレス鋼製電極を 2 つ用いながら測定を実施した。伝導率は 0 . 0 4 S / c m であった。

実施例 1 7

T i 箔が集電器として2枚備わっているセルを組み立てた。厚みが100ミクロンの陽極が示した間隙率は60%でありそして固体状のマトリックスを35% (体積:体積) のP V D Fと65%のZ n微粉末 (H gを0.1%含有) で構成させた。厚みが100ミクロンの陰極が示した間隙率は60%でありそしてその固体状のマトリックスを35% (体積:体積) のP V D Fと5%のグラファイト微粉末と60%のM n O₂微粉末で構成させた。実施例16で生じさせた厚みが100ミクロンのI C Mを1 c m²の陰極と1 c m²の陽極の間に挟んで加熱プレス加工した。このセル全体を2 MのN H₄ C l水溶液に浸漬することで孔の全部をそれで満たした。余分な電解質を除去した後、このセルを2つのT i集電器の間に保持した。このセルを最終電圧が0.7 Vになるように0.1 m Aで15時間放電させた。

実施例 1 8

電解質を1 MのK O Hにする以外は実施例17に従ってZ n空気セルを組み立てた。使用した陰極はE l e c t r o c h e mから購入した市販空気電極であった。このセルを1.2 Vの平均電圧において0.1 m Aで25時間放電させた。

実施例 1 9

粉末状にしたK y n a r P V D F 2801-00を1.53 g、高い表面積を有していて粒子サイズが16 n mの二酸化ケイ素 [> 99.8%、(D e g u s s a)] を1.84 g、シリコンオイル (W a c k e r C h e m i e 500 A P) を0.3 m l、シクロペンタノンに43 m lおよびプロピレンカーボネート (P C) を8 m l用いて、これらを混合することを通して、膜フィルムの製造を行った。この得た粘性混合物をKコントロールコーター (c o n t r o l c o a t e r) (R K P r i n t、C o a t I n s t r u m e n t s) 上に注ぎ込んだ後、ドクターブレード方法を用いてフィルムを生じさせた。このフィルムを室温で2時間乾燥させた。弾性のある強い透明なフィルムを得た。

【 0 0 6 1 】

このフィルムを蒸留水で2回洗浄することでP Cを除去した後、30重量%のH₂ S O₄に100℃で1.5時間浸漬した。このようにして得たP C Mが示す伝導率をA CインピーダンススペクトロスコーピーS o l a r t r o nモデルS F

1 2 6 0 を用いて測定した。1 c m² の T i 電極を 2 つ用いながら測定を実施した。

実施例 2 0

異なる組成を持たせた他の P C M サンプルを同様な様式で調製した。それらが示す定性的伸びおよび伝導率を測定した（表 4 ）。

【 0 0 6 2 】

【 表 4 】

表4:PCMの組成、伝導率および伸び

サンプル番号	PVDF 体積%	内部潤滑材	内部潤滑材 の体積%	伝導率[S/cm]	伸び
1	9	デカン	3	0.44	良好
2	9	Yivac 06/6	3	0.34	良好
3	10	パラフィン	2	0.38	良好
4	6	シリコンオイル	6	0.38	悪い
5	6	合成油	6	0.44	中程度
6	6	デカン	6	0.47	中程度
7	6	Yivac 06/6	6	0.37	中程度

【 0 0 6 3 】

全ての P C M がシリカを 8 % （体積／体積）含有しておりそしてそれらが示した空隙率は約 8 0 % である。Y i v a c 0 6 / 6 は、E d w a r d s から購入した一般式 C F₃ O [- C F (C F₃) - C F₂ O -]_x (- C F₂ O -)_y C F₃, M . W . 1 8 0 0 で表されるパーフルオロポリエーテルである。

【 0 0 6 4 】

表 4 に記述した P C M の厚みは 0 . 0 8 から 0 . 1 m m の範囲内であった。

【 図面の簡単な説明 】

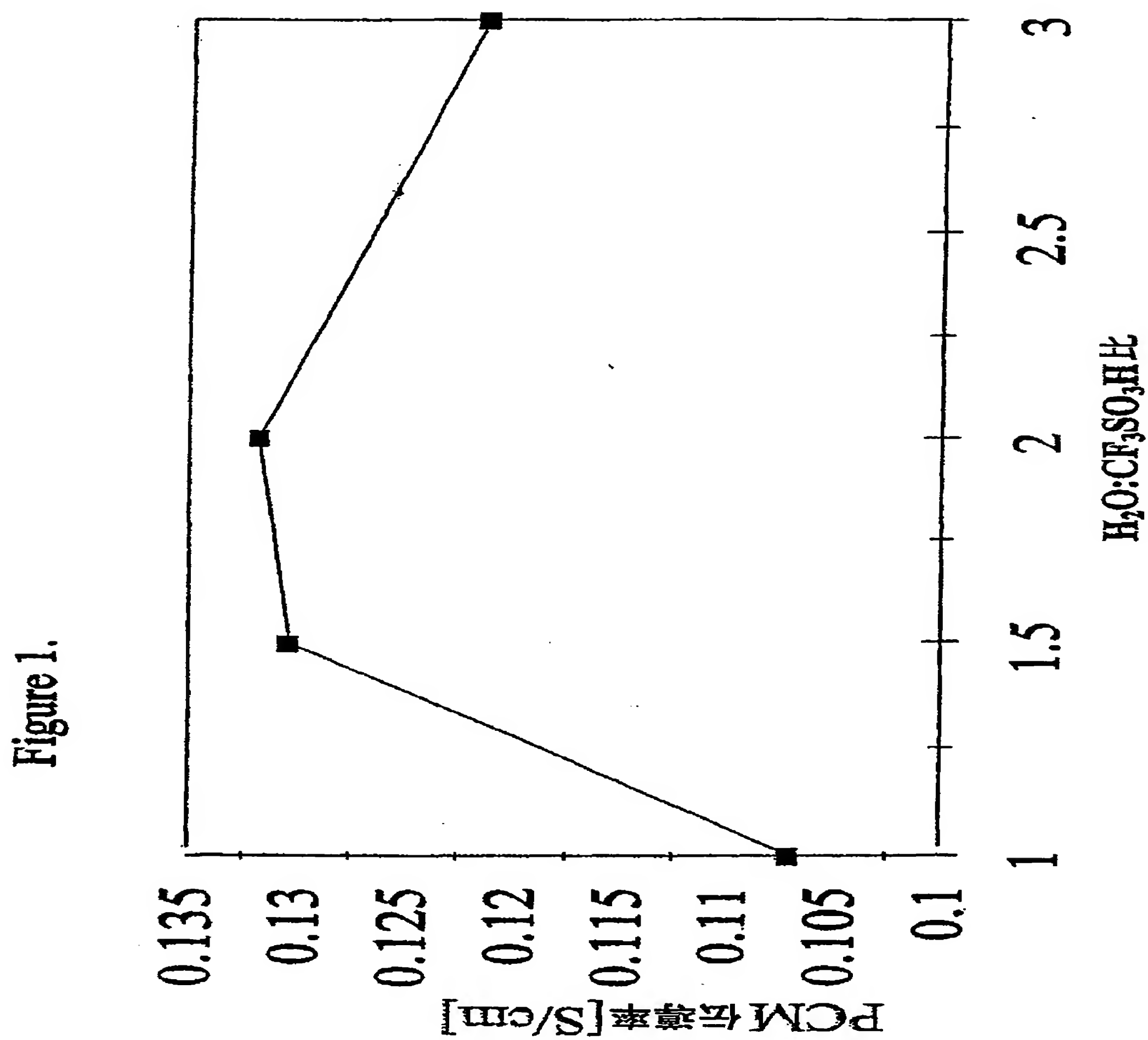
【 図 1 】

図 1 に、本発明に従って生じさせた P C M の伝導率測定結果を示す。

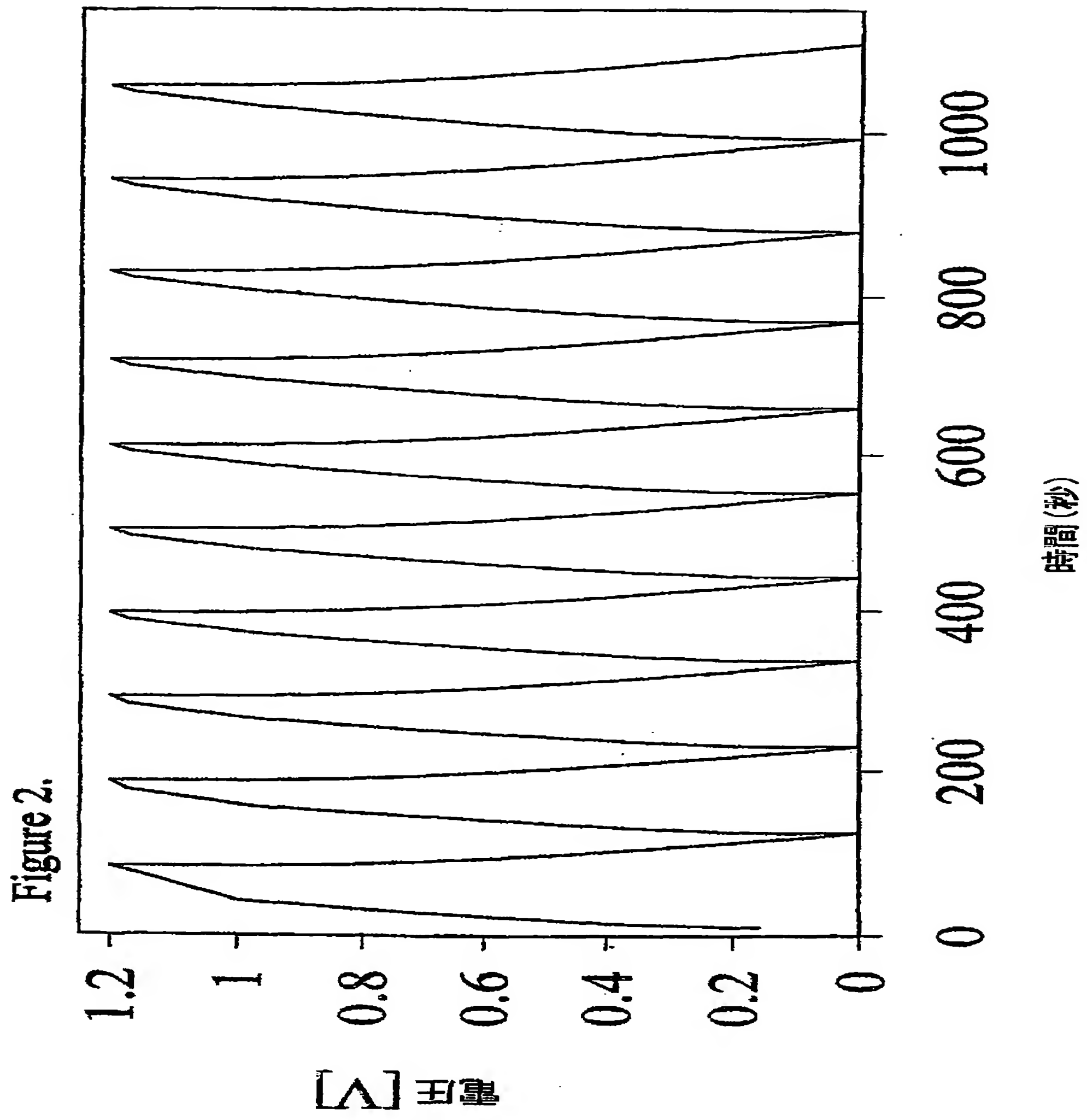
【 図 2 】

図 2 に、実施例 1 0 に開示した蓄電器の帯電－放電サイクルを示す。

【 図 1 】



【 図 2 】



【手続補正書】特許協力条約第 34 条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成 12 年 5 月 7 日 (2000. 5. 7)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 イオン伝導性マトリックスであって、

(i) 良好な電解質水溶液吸収能力を有する無機粉末を 5 から 60 体積 %、

(i i) 電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤を 5 から 50 体積 %、および

(i i i) 電解質水溶液を 10 から 90 体積 %、

含んで成っていて、前記無機粉末がサイズが本質的に 150 nm 未満の粒子を含んで成り、前記マトリックスが典型的なサイズが本質的に 50 nm 未満の孔を含んで成るイオン伝導性マトリックス。

【請求項 2】 (i) 良好な酸吸収能力を有する無機粉末を 5 から 50 %、

(i i) 酸に化学的適合性を示す高分子量結合剤を 5 から 50 体積 %、および

(i i i) 酸を 10 から 90 体積 %、

含んで成っていて、前記無機粉末がサイズが本質的に 150 nm 未満の粒子を含んで成り、前記マトリックスが典型的なサイズが本質的に 50 nm 未満の孔を含んで成るプロトン伝導性マトリックスである請求項 1 記載のマトリックス。

【請求項 3】 場合により、前記マトリックス内の全成分に化学的適合性を示す非揮発性液状潤滑材を約 0.1 から約 25 体積 % の範囲で含んで成っていてもよい請求項 1 または 2 記載のマトリックス。

【請求項 4】 前記潤滑材が脂肪族および芳香族二塩基性酸のジエステル類、燐酸のエステル類、炭化水素および合成炭化水素、シリコンオイル、フルオロカーボン類およびそれらの混合物から成る群から選択される一員である請求項 3

記載のマトリックス。

【請求項5】 前記無機粉末が少なくとも $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積を有する粉末でありそして前記電解質水溶液を良好に吸収する能力を有する前請求項いずれか1項記載のマトリックス。

【請求項6】 前記無機粉末が SiO_2 、 ZrO_2 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 Al_2O_3 および場合により Ti 、 Al 、 B および Zr の水酸化物およびオキシヒドロキシそしてそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である請求項5記載のマトリックス。

【請求項7】 前記高分子量結合剤がポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン、ポリ(テトラフルオロエチレン)、ポリ(メチルメタアクリレート)、ポリスルホンアミド、ポリ(アクリルアミド)、ポリ塩化ビニル、ポリ(アクリロニトリル)、ポリフッ化ビニルおよびそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である材料である前請求項いずれか1項記載のマトリックス。

【請求項8】 前記電解質水溶液が塩、塩基またはそれらの混合物から選択される水溶性化合物で構成されている前請求項いずれか1項記載のマトリックス。

【請求項9】 前記水溶性塩がアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、 $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ [ここで、 R は有機基でありそして X は無機酸に由来するアニオンである]、 NH_4Cl 、 ZnCl_2 およびそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である請求項8記載のマトリックス。

【請求項10】 前記水溶性塩基が R_4NOH [ここで、 R は水素または有機基である]、アルカリもしくはアルカリ土類塩基化合物およびそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である請求項8記載のマトリックス。

【請求項11】 前記電解質水溶液が約 0.1 M から約 10 M のモル濃度を有する水溶液の状態で用いられている請求項1または3記載のマトリックス。

【請求項12】 前記電解質水溶液が約 1 M から約 5 M のモル濃度を有する請求項11記載のマトリックス。

【請求項13】 前記酸が $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{HO}_3\text{S}(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$

[ここで、 n は0から9の値を有する整数である]、硫酸、 HCl 、 HBr 、磷酸、 HNO_3 およびそれらの任意混合物から成る群から選択される一員である請求項2または3記載のマトリックス。

【請求項14】 前記酸が $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ または $\text{HO}_3\text{S}(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ [ここで、 n は0、1、2、3または4に等しい] から選択される請求項13記載のマトリックス。

【請求項15】 前記酸が10から99%のモル濃度を有する水溶液の状態で用いられている請求項14記載のマトリックス。

【請求項16】 前記酸が25から99%のモル濃度を有する水溶液の状態で用いられている請求項15記載のマトリックス。

【請求項17】 前請求項いずれか1項記載のイオン伝導性マトリックスを含んで成る膜であって、前記無機材料が電子非伝導性材料である膜。

【請求項18】 前記膜が典型的な孔サイズが本質的に8 nm未満の孔を含んで成る請求項17記載の膜。

【請求項19】 前記マトリックスの無機粉末が前記膜の調製に先立って酸または塩基による処理を受けている請求項17または18記載の膜。

【請求項20】 補強用の電子非伝導性要素を更に含んで成る請求項17から19いずれか1項記載の膜。

【請求項21】 複合電極であって、請求項1から16いずれか1項記載のマトリックスを10から70体積%含有しそしてその残りが電極材料である複合電極。

【請求項22】 請求項17から20記載の膜を流し込み成形する方法であって、下記の段階：

(i) 無機粉末、電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤、 100°C を越える高い沸点を有することを特徴とする少なくとも1種の溶媒、および前記高沸点溶媒(類)の沸点よりも低い沸点を有する少なくとも1種の低沸点溶媒を含んで成っていて前記高分子量結合剤が流し込み成形温度で可溶であるか或はゲルを形成する混合物を調製し、

(ii) 前記混合物からフィルムを流し込み成形し、

(i i i) 前記混合物から前記低沸点溶媒を蒸発させることで固体状フィルムを生じさせ、

(i v) 前記固体状フィルムを前記膜に含めるべき電解質水溶液で洗浄して前記高沸点溶媒を前記電解質水溶液に置き換える、
段階を含んで成る方法。

【請求項 2 3】 請求項 2 1 記載の複合電極を流し込み成形する方法であって、下記の段階：

(i) 無機粉末、電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤、100℃を越える高い沸点を有することを特徴とする少なくとも1種の溶媒、前記高沸点溶媒（類）の沸点よりも低い沸点を有する少なくとも1種の低沸点溶媒および電極材料を含んで成るさらなる粉末を含んで成っていて前記高分子量結合剤が流し込み成形温度で可溶であるか或はゲルを形成する混合物を調製し、

(i i) 前記混合物からフィルムを流し込み成形し、

(i i i) 前記混合物から前記低沸点溶媒を蒸発させることで固体状フィルムを生じさせ、

(i v) 前記固体状フィルムを前記膜に含めるべき電解質水溶液で洗浄して前記高沸点溶媒を前記電解質水溶液に置き換える、
段階を含んで成る方法。

【請求項 2 4】 前記高沸点溶媒が水溶性溶媒である請求項 2 2 または 2 3 記載の方法。

【請求項 2 5】 前記高沸点溶媒をプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチルなどまたはそれらの任意組み合わせから成る群から選択する請求項 2 2 または 2 3 記載の方法。

【請求項 2 6】 前記低沸点溶媒がテトラヒドロフラン、DME、シクロペンタノン、アセトン、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、ジメチルーホルムアミドまたはそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である請求項 2 2 または 2 3 記載の方法。

【請求項 2 7】 請求項 1 7 から 2 0 記載の膜を押出し加工で製造する方法

であって、下記の段階：

(i) 無機粉末、電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤、および 90℃を越える高い沸点を有することを特徴とする少なくとも 1 種の溶媒を含んで成っていて前記高分子量結合剤が押出し加工温度で少なくともある程度可溶であるか或はゲルを形成する混合物を調製し、

(i i) 前記混合物をその軟化温度に加熱し、

(i i i) この軟化させた混合物を加熱押出し加工することで前記混合物からフィルムを生じさせ、

(i v) このようにして生じさせたフィルムを冷却し、

(v) この固体状フィルムを前記膜に含めるべき電解質水溶液で洗浄して前記溶媒を前記電解質水溶液に置き換える、

段階を含んで成る方法。

【請求項 28】 請求項 21 記載の複合電極を押出し加工で製造する方法であって、下記の段階：

(i) 無機粉末、電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤、90℃を越える高い沸点を有することを特徴とする少なくとも 1 種の溶媒および電極材料を含んで成るさらなる粉末を含んで成っていて前記高分子量結合剤が押出し加工温度で少なくともある程度可溶であるか或はゲルを形成する混合物を調製し、

(i i) 前記混合物をその軟化温度に加熱し、

(i i i) この軟化させた混合物を加熱押出し加工することで前記混合物からフィルムを生じさせ、

(i v) このようにして生じさせたフィルムを冷却し、

(v) この固体状フィルムを前記膜に含めるべき電解質水溶液で洗浄して前記溶媒を前記電解質水溶液に置き換える、

段階を含んで成る方法。

【請求項 29】 前記溶媒が水溶性溶媒である請求項 27 または 28 記載の方法。

【請求項 30】 前記溶媒がプロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ブチロラクトン、メチルイソアミルケトン、シクロ

ヘキサノン、フタル酸ジアルキル、グリセロールのトリアセテート、またはそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である請求項 27 または 28 記載の方法。

【請求項 31】 請求項 17 から 20 のいずれか 1 項記載の膜を含んで成る電気化学セル。

【請求項 32】 請求項 21 記載の少なくとも 1 種の電極を含んで成る電気化学セル。

【請求項 33】 前記電極材料が炭素、グラファイトおよびそれらの組み合わせから成る群から選択される一員である請求項 31 または 32 記載の電気化学セル。

【請求項 34】 陽極活性材料が Cd 、 Zn 、 Al またはそれらの合金から選択されそして陰極活性材料が MnO_2 、酸化銀および $NiOOH$ から選択される請求項 31 または 32 記載の電気化学セル。

【請求項 35】 電気化学セルであって、請求項 17 から 20 のいずれか 1 項記載の膜、 Zn または Al 陽極および酸素または空気電極を含んで成っていて、前記酸素または空気電極が二重層フィルムから成り、ここで、空気面が疎水性でイオン性膜に近い面が親水性である電気化学セル。

【請求項 36】 前記空気電極の触媒が前記イオン伝導性膜の水溶液に適合性を示して Pt 、 Pd 、 Au 、 Ag 、 Cu 、 Mn 、 W 、それらの酸化物またはそれらの塩の金属-ポルフィリン錯体から選択される請求項 35 記載の電気化学セル。

【請求項 37】 前記電極材料が RuO_2 、 WO_3 および MnO_2 の中から選択される金属酸化物である請求項 31 または 32 記載の電気化学セル。

【請求項 38】 前記セルが請求項 17 から 20 記載の膜の両面に前記電極を加熱プレス加工することで作られた単一構造装置である請求項 31 または 32 記載の電気化学セル。

【請求項 39】 燃料電池であって、請求項 17 から 20 のいずれか 1 項記載のイオン伝導性膜を含んで成る燃料電池。

【請求項 40】 水電解装置であって、請求項 17 から 20 のいずれか 1 項

記載のイオン伝導性膜を含んで成る水電解装置。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/IL99/00109
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(6) : Please See Extra Sheet. US CL : Please See Extra Sheet. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : Please See Extra Sheet. Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4,780,954 A (KATO) 01 November 1988, see abstract; col. 2, line 19 - col. 3, line 11; col. 4, lines 23-68 and Example 1-4.	1- 41
Y	US 4,687,715 A (MICHAEL) 18 August 1987, see abstract; col. 2, lines 6-65; col. 3, line 5 - col. 4, line 34; col. 5, lines 21-51.	1-5, 7, 8, 17, 20-22, 32-34, 39, 40
Y	US 4,895,775 A (KATO et al) 23 January 1990, see abstract; col. 2, line 20 - col. 3, line 9; col. 4, lines 47-68; col. 5, lines 18-21 and 50-53.	1-8, 12, 13, 15-17, 20-22, 32-34, 39, 40
Y	US 5,709,786 A (FRIESE et al) 20 January 1998, see abstract; col. 2, lines 1-12 and 33-61; col. 3, lines 34-39; col. 4, lines 20- 40.	1-41
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 MAY 1999		Date of mailing of the international search report 25 MAY 1999
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer BRUCE BELL Telephone No. (703) 308-0661 BRIAN A. HARDEN PARALEGAL SPECIALIST GROUP 1700

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IL99/00109

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:
IPC (6):

H01M 4/58, 6/14, 6/18, 6/16, 4/86, 4/62, 4/34, 4/32, 4/50, 4/42, 6/00; C25B 11/04, 13/00, 9/00; C08J 5/20; B23P 19/00

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:
US CL :

429/40, 41, 42, 44, 217, 218.1, 219, 222, 223, 224, 229, 231.8, 300, 303, 324, 326, 330, 331, 338, 342; 204/296, 291, 252; 521/27; 29/623.1, 623.5, 745, 746

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched
Classification System: U.S.

429/40, 41, 42, 44, 217, 218.1, 219, 222, 223, 224, 229, 231.8, 300, 303, 324, 326, 330, 331, 338, 342; 204/296, 291, 252; 521/27; 29/623.1, 623.5, 745, 746

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)		
H O 1 B	1/06	H O 1 B	1/06	A	5 H 0 2 6
H O 1 M	4/32	H O 1 M	4/32		5 H 0 5 0
	4/42		4/42		
	4/50		4/50		
	4/86		4/86	B	
	6/00		6/00		
// H O 1 M	6/18		6/18	E	
(81) 指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW				
(72) 発明者	メルマン, アビ イスラエル・58362ホロン・クドシエイカ ヒルストリート30				

F ターム(参考)	4F071	AA24	AA26	AA27	AA33	AA34
		AA35	AA64	AB18	AF37	AG21
		AG33	AG34	AH12	BA01	BB02
		BC01				
	4K011	BA03	BA07	BA11	DA01	
	5G301	CA30	CD01	CE01	DA33	DA42
		DD10	DE01			
	5H018	AA06	AA10	BB01	BB03	BB12
		CC06	DD08	EE02	EE03	HH01
		HH02	HH04	HH05	HH08	
	5H024	AA01	AA03	AA11	AA14	BB01
		BB05	BB07	DD09	DD17	EE05
		EE09	FF21	FF31	HH01	HH08
		HH11	HH13			
	5H026	AA06	BB02	BB08	CX04	EE11
		EE12	EE18	EE19	HH01	HH02
		HH04	HH05	HH08		
	5H050	AA12	AA19	BA09	BA13	CA03
		CA06	CA12	CB13	CB14	CB15
		DA13	DA19	EA12	EA22	EA24
		FA18	GA02	GA08	GA10	GA12
		HA01	HA02	HA05	HA06	HA07
		HA10	HA14			